

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 5 - 3 2 0 4 8 3

(43) 【公開日】 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 2 月 3 日

(54) 【発明の名称】 液晶ポリエステル樹脂組成物

(51) 【国際特許分類第 5 版】

C08L 67/00 KKF 8933-4J

C08G 63/60 NLS 7211-4J

NPS 7211-4J

C08K 3/34 KJS 7242-4J

7/08

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 3

【全頁数】 1 0

(21) 【出願番号】 特願平 4 - 1 2 6 3 8 0

(22) 【出願日】 平成 4 年 (1 9 9 2) 5 月 1 9 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 3 1 5 9

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 【発明者】

【氏名】 中村 清一

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町 9 番地の 1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 【発明者】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication
(A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan U
nexamined Patent Publication Hei 5 - 320483

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1993 (199
3) December 3 days

(54) [Title of Invention] LIQUID CRYSTAL POLYESTER RE
SIN COMPOSITION

(51) [International Patent Classification 5th Edition]

C08L 67/00 KKF 893 3- 4J

C08G 63/60 NLS 721 1- 4J

NPS 721 1- 4J

C08K 3/34 KJS 724 2- 4J

7/08

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 3

[Number of Pages in Document] 10

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 4 - 12
6380

(22) [Application Date] 1992 (1992) May 19 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 00000 31 59

[Name] TORAY INDUSTRIES INC. (DB 69-053-5422)

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Muro-machi 2-2-1

(72) [Inventor]

[Name] Nakamura Seiichi

[Address] Inside of Aichi Prefecture Nagoya City Minato-ku Oe
-machi 9-1 Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) Nagoya
Office

(72) [Inventor]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(72) 【発明者】

【氏名】井上 俊英

【住所又は居所】愛知県名古屋市港区大江町 9 番地の 1 東
(57) 【要約】

【構成】典型的な例として例えば（A）下記式

【化 1】



で示される液晶性ポリエステル100重量部 (B) pHが6~8のチタン酸カリウムウイスカおよびタルクを合計量で5~300重量部を配合した液晶性ポリエステル樹脂組成物であって該組成物の溶融粘度が15~80Pa・secであるポリエステル樹脂組成物。

【効果】本発明の液晶性ポリエステル樹脂組成物は異方性が小さく、寸法精度、摺動性、薄肉成形性、耐熱性、機械的特性が均衡して優れているので電気・電子部品、自動車部品、音響部品、各種機械部品、特に、摺動性が必要とされる軸受用材料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項１】（Ａ）下記構造単位〔（Ⅰ）、（Ⅱ）および（Ⅳ）〕または〔（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）および（Ⅳ）〕からなり、液晶開始温度が３３０℃以下の異方性熔融相を形成する液晶ポリエステル１００重量部に対して、（Ｂ）ｐＨが６～８のチタン酸カリウムウイスカおよび平均粒子径が２．０～６．０μｍのタルクを合計量で５～３００重量部配合してなる樹脂組成物であって熔融粘度が１５～８０Ｐａ・ｓｅｃの範囲であることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物

[Name] Goto Noriaki

[Address] Inside of Aichi Prefecture Nagoya City Minato-ku Oe
-machi 9-1 Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) Nagoya
Office

(72) [Inventor]

[Name] Inoue Toshihide

(57) [Abstract]

[Constitution] As typical example for example (A) below-mentioned system

[Chemical Formula 1]

K/l/m/n=80/7.5/12.5/20

So liquid crystal polyester 100 parts by weight (B) pH which is shown potassium titanate whisker and talc of 6 to 8 being the liquid crystal polyester resin composition which combines 5 to 300 parts by weight with total amount, polyester resin composition where the melt viscosity of said composition is 15 to 80 Pa-sec.

[Effect(s)] Liquid crystal polyester resin composition of this invention anisotropy to be small, dimensional accuracy and lubricity, thin film molding characteristic, heat resistance and mechanical property doing, equilibrium because it is superior, it is useful electrical & electronic parts, automotive part, audio part and the various mechanical part, especially, lubricity as material for bearing which is needed.

[Claim(s)]

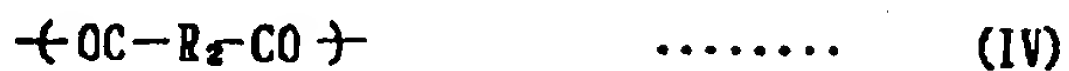
[Claim 1] (A) Below-mentioned structural unit [(I) (II) and (IV)] or it consists of [(I), (II), (III) and (IV)], (B) pHthe potassium titanate whisker and average particle diameter of 6 to 8 5 to 300 parts by weight combining talc ofthe 2.0 to 6.0 m with total amount vis-a-vis liquid crystal polyester 100 parts by weight where liquid crystal onset temperature forms theanisotropic melt phase of 330 °C or below, being a resin composition which becomes, liquid crystal polyester resin composition whichdesignates that melt viscosity is range of 15

THIS PAGE BLANK (USPTO)

to 80 Pa-sec as feature.

【化1】 |

[Chemical Formula 1]

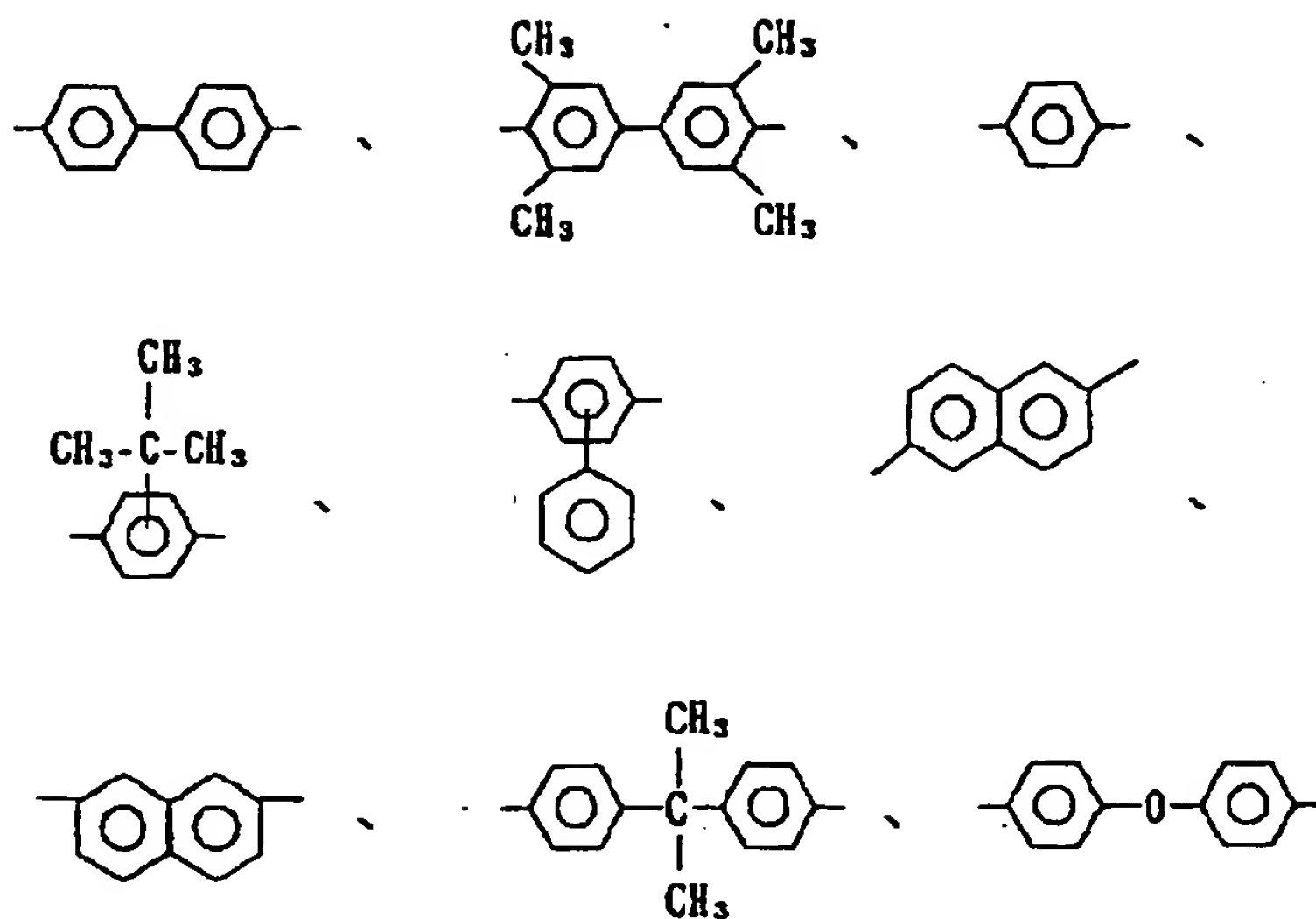


(ただし式中のR1 は

(However as for R1 in Formula

【化2】 |

[Chemical Formula 2]

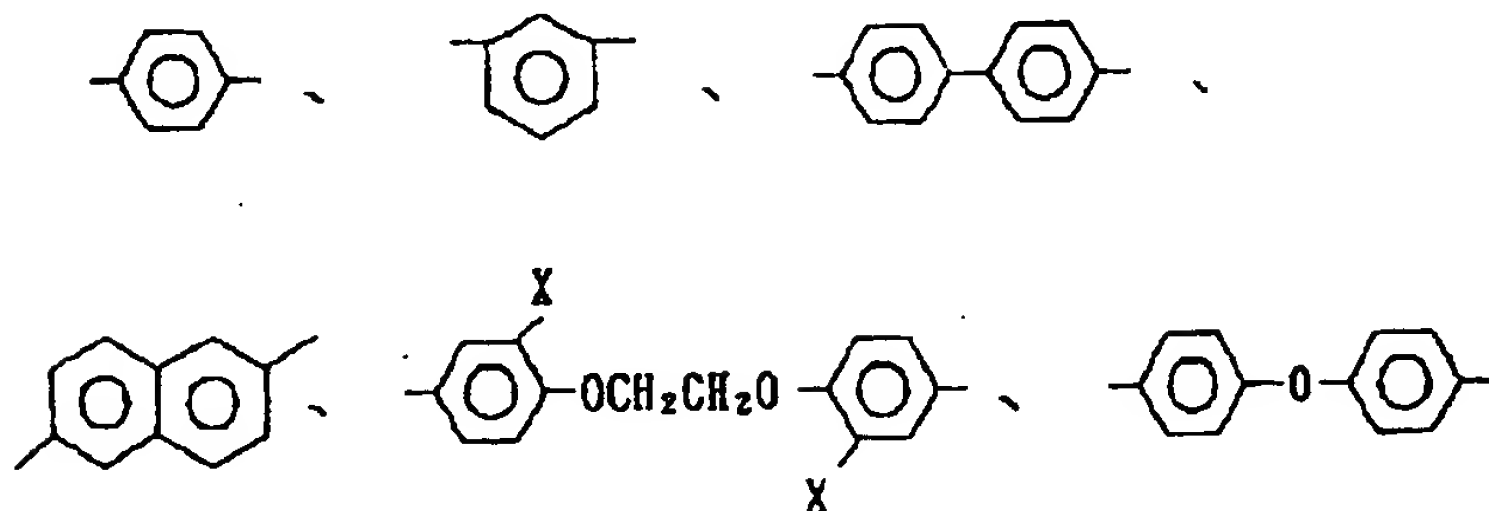


から選ばれた一種以上の基を示し、R2 は

Empty to show basis of one kind or more which is chosen, as for the R2

【化3】 |

[Chemical Formula 3]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

から選ばれた一種以上の基を示す。また、式中Xは水素原子または塩素原子を示し、構造単位 [(II) + (III)] と構造単位 (IV) は実質的に等モルである)。

【請求項2】 請求項1において (B) のチタン酸カリウムウイスカとタルクとの比率が30/70~95/5 (重量比) である請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1において (B) のpHが6~8のチタン酸カリウムウイスカが $K_2Ti_6O_{13}$ なる化学式で示される6-チタン酸カリウムである請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は機械的特性、耐熱性、薄肉成形性、寸法精度および摺動性に優れ、かつ良好な成形品外観を与え得る均衡した性能を有する液晶ポリマ樹脂組成物に関する。更に詳しくは薄肉成形品の強度および寸法精度が改善され、かつ、摺動時にアルミニウム合金のような軟質金属の損傷度が極めて小さい優れた摺動特性を有する液晶ポリエステル樹脂組成物に関し、電気・電子・電装関係部品、自動車関係部品、精密機械関連部品、音響関係部品、光ファイバー関係部品、OA機器関係部品、化学装置関連部品などの用途に好適に使用される液晶ポリスチレン樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマが数多く開発され、市場に供されている。なかでも分子鎖の平行な配列を特徴とする光学異方性の液晶ポリマが優れた流動性と機械的性質を有する点で注目されている。これら異方性溶融相を形成するポリマとしては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸にポリエチレンテレフタレートと共重合した液晶ポリエステル (特開昭49-72393号公報)、p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を共重合した液晶ポリエステル (特開昭54-77691号公報)、また、p-ヒドロキシ安息香酸に4,4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、イソフタル酸を共重合した液晶ポリエステル (特公昭57-24407号公報) などが開示されている。

Empty basis of one kind or more which is chosen is shown. In addition, X in Formula shows hydrogen atom or chlorine atom, structural unit [(II) + (III)] and the structural unit (IV) are equimole substantially.) .

[Claim 2] Liquid crystal polyester resin composition which is stated in Claim 1 where ratio of potassium titanate whisker and talc of (B) is 30/70 to 95/5 (weight ratio) in Claim 1.

[Claim 3] Claim 1 putting, pH of (B) liquid crystal polyester resin composition which is stated in the Claim 1 which is a 6 - potassium titanate which is shown with Chemical Formula where the potassium titanate whisker of 6 to 8 becomes $K_2Ti_6O_{13}$.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention mechanical property and heat resistance, thin film molding characteristic, is superior in dimensional accuracy, and lubricity equilibrium which at same time can give the satisfactory appearance of molded article regards liquid crystal polymer resin composition which possesses performance which is done. Furthermore details are improved strength and dimensional accuracy of thin molded article, At same time, it regards liquid crystal polyester resin composition which possesses abrasion property where the degree of damage of flexible metal like aluminum alloy at time of sliding quite is small and is superior, electricity * electron * electrical-related part, the automobile-RELATED part, precision machine related part and audio-RELATED part, the optical fiber-RELATED part, OA equipment-RELATED part, it is something regarding liquid crystal polyester resin composition which is used for ideal for chemical equipment related part or other application.

[0002]

[Prior Art] Request recently for high efficiency of plastic increases more and more, polymer which possesses various novel performance is developed many, is offered to market. It is observed in point which possesses fluidity and mechanical property where liquid crystal polymer of optical anisotropy which designates parallel array of molecular chains as feature even among them is superior. liquid crystal polyester (Japan Unexamined Patent Publication Showa 49 - 72393 disclosure) which copolymerizes polyethylene terephthalate to for example p-hydroxybenzoic acid as polymer which forms these anisotropic melt phase, and liquid crystal polyester (Japan Unexamined Patent Publication Showa 54 - 77691 disclosure) which copolymerizes p-hydroxybenzoic acid and 6 - hydroxy - 2 - naphthoic acid, in addition, 4,4'-di hydroxy biphenyl

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0003】しかしながらこれらの液晶ポリマは流動方向に直角の方向の機械的強度が低くまた、成形収縮率が大きいこと、即ち機械的異方性および寸法異方性が非常に大きいなどの欠点を有することもよく知られている。特に、液晶ポリマは流動性と機械的性質が優れているので薄肉の成形品として多く用いられるが成形品が薄肉になるほど異方性は大きくなるという問題点があった。これらの欠点を改良する方法としては例えば液晶ポリマにガラス繊維を添加することにより異方性を小さくする方法（ラバーダイジェスト27巻、8号、7～14頁、1975）、また、全芳香族コポリエステルやサーモトロピック液晶にチタン酸カリウム繊維を配合し機械強度および異方性を改良する方法（特開昭61-195156号公報、特開昭62-81448号公報、特開平2-14246号公報）、また、異方性熔融相を形成する熔融加工性ポリエステルに板状粉末および繊維状物質を配合し、異方性と強度のバランスをとる方法（特開昭63-146959号公報）などが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ガラス繊維を添加する方法では異方性の減少には効果があるものの衝撃強度の低下や外観不良をきたすばかりか、流動性が損なわれ、また耐摩耗性も限界PV値は向上するものの、相手材の損傷はかえって大きく、摺動性が必要とされる用途には実用的に使用することがはなはだ難しいという致命的な欠点があることがわかった。チタン酸カリウム繊維を配合する方法においては成形品外観と耐摩耗性にはある程度効果があるものの機械的性能および薄肉成形品の異方性は前者の方法に比較して劣り、実用的に使用することができない。また、板状粉末および繊維状物質を単に併用配合する方法では両者を単独に配合した場合の中間的な特性が得られるだけで両者の特徴が失われ、薄肉成形性や耐摩耗性も十分でないことが判明した。そこで本発明者らは、これらの問題点を解消する目的で、既に、特定の構造を有する液晶ポリエステルにpHが6～8のチタン酸カリウムウィスカを配合することにより機械的特性に優れ、異方性が小さく、薄肉成形性および摺動性が良好な液晶ポリエステル組成物を提案したが、更に厳しい寸法精度および摺動性が要求される超精密成形品の分野においては、その程度は必ずしも十分といえないことがわかった。

and terephthalic acid and the liquid crystal polyester (Japan Examined Patent Publication Sho 57 - 24407 disclosure) etc which copolymerizes isophthalic acid are disclosed in p-hydroxybenzoic acid.

[0003] But these liquid crystal polymer mechanical strength of right angle direction are low in flow direction and, the mold shrinkage is large, namely it is known well that it possesses or other deficiency where mechanical anisotropy and dimension anisotropy are very large. But especially, because as for liquid crystal polymer fluidity and mechanical property are superior, it is used mainly, as molded article of thin membrane as for the extent anisotropy where molded article becomes thin membrane had problem that becomes large. method which makes anisotropy small by adding glass fiber to for example liquid crystal polymer as method which improves these deficiency (rubber digest Vol.27, 8 number, 7 to 14 page and 1975), In addition, potassium titanate fiber is combined to wholly aromatic copolyester and thermotropic liquid crystal and the method which improves mechanical strength and anisotropy (Japan Unexamined Patent Publication Showa 61 - 195156 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 62 - 81448 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 14246 disclosure), in addition, the platelet powder and fibrous substance are combined in melt processability polyester which can form the anisotropic melt phase, anisotropy and method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 63 - 146959 disclosure) etc which takes balance of the strength are disclosed.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] But, With method which adds glass fiber decrease and poor external appearance of the impact strength of those which is effect just are caused to decrease of the anisotropy, it to be, fluidity was impaired, in addition abrasion resistance as for limit PV value although it improves, damage of counterpart member is large rather, it understood that it is fatal deficiency that thing which is used for the practical is greatly difficult to application where lubricity is needed. Regarding to method which combines potassium titanate fiber, as for mechanical performance of those which is certain extent effect or anisotropy of thin molded article it cannot use for decoy and practical in appearance of molded article and abrasion resistance by comparison with the method of former. In addition, with method which simply it jointly uses combines the platelet powder and fibrous substance intermediate characteristic when both is combined to alone just is acquired feature of both to be lost, either thin film molding characteristic and abrasion resistance without being full was ascertained. Then as for these inventors, Cancels these problem with object which, Already, It is superior in mechanical property due to fact that pH combines the potassium titanate

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0005】よって本発明は、上述の問題を解消し、機械的特性、耐熱性、薄肉成形性、寸法精度および摺動性に優れ、かつ優れた成形品外観を与え得る均衡した性能を有する液晶ポリエステル樹脂組成物を得ることを課題とする。

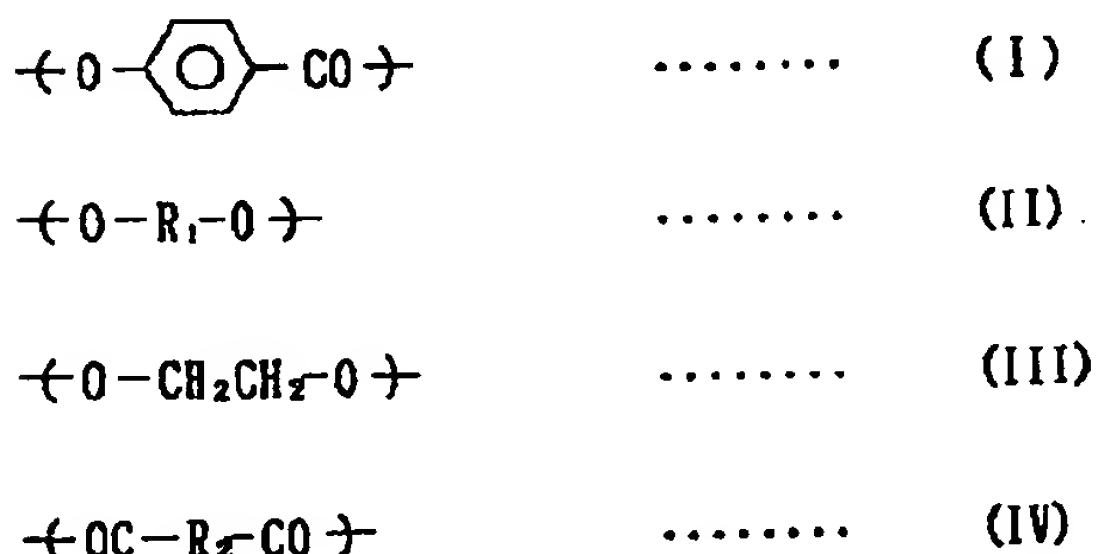
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は(A)下記構造単位[(I)、(II)および(IV)]または[(I)、(II)、(III)および(IV)]からなり、液晶開始温度が330°C以下の異方性溶融相を形成する液晶ポリエステル100重量部に対して(B)pHが6~8のチタン酸カリウムウイスカおよび平均粒子径が2.0~6.0μmのタルクを合計量で5~300重量部を配合してなる樹脂組成物であって溶融粘度が15~80Pa・secの範囲であることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物、上記(B)のpHが6~8のチタン酸カリウムウイスカとタルクの重量比率が30/70~95/5である液晶ポリエステル樹脂組成物および(B)のpHが6~8のチタン酸カリウムウイスカが $K_2Ti_6O_{13}$ なる化学式で示される6-チタン酸カリウムである液晶ポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

【0008】

【化4】



whisker of 6 to 8 in liquid crystal polyester which possesses specific structure, anisotropy is small, liquid crystal polyester composition whose thin film molding characteristic and the lubricity are satisfactory was proposed, but furthermore regarding the field of ultraprecision molded article which harsh dimensional accuracy and lubricity is required, as for the extent fully always understood.

[0005] Depending, this invention cancels above-mentioned problem, mechanical property and the heat resistance, thin film molding characteristic, is superior in dimensional accuracy, and the lubricity equilibrium which can give appearance of molded article which at same time is superior designates that liquid crystal polyester resin composition which possesses performance which is done is obtained as problem.

[0006]

[Means to Solve the Problems] These inventors in order that above-mentioned problem is solved, result of the diligent investigation, arrived in this invention.

[0007] As for namely, this invention (A) below-mentioned structural unit [(I) (II) and (IV)] or of [(I), (II), (III) and (IV)] to consist, (B) pH potassium titanate whisker and average particle diameter of 6 to 8 talc of the 2.0 to 6.0 μm combining 5 to 300 parts by weight with total amount vis-a-vis liquid crystal polyester 100 parts by weight where the liquid crystal onset temperature forms anisotropic melt phase of 330 °C or below, being a resin composition which becomes, it designates that melt viscosity is range of 15 to 80 Pa-sec as feature liquid crystal polyester resin composition, pH of above-mentioned (B) pH of liquid crystal polyester resin composition and (B) where potassium titanate whisker of 6 to 8 and weight ratio of talc are 30/70 to 95/5 it is something which offers liquid crystal polyester resin composition which is a 6 - potassium titanate which is shown with Chemical Formula where potassium titanate whisker of 6 to 8 becomes $K_2Ti_6O_{13}$.

[0008]

[Chemical Formula 4]

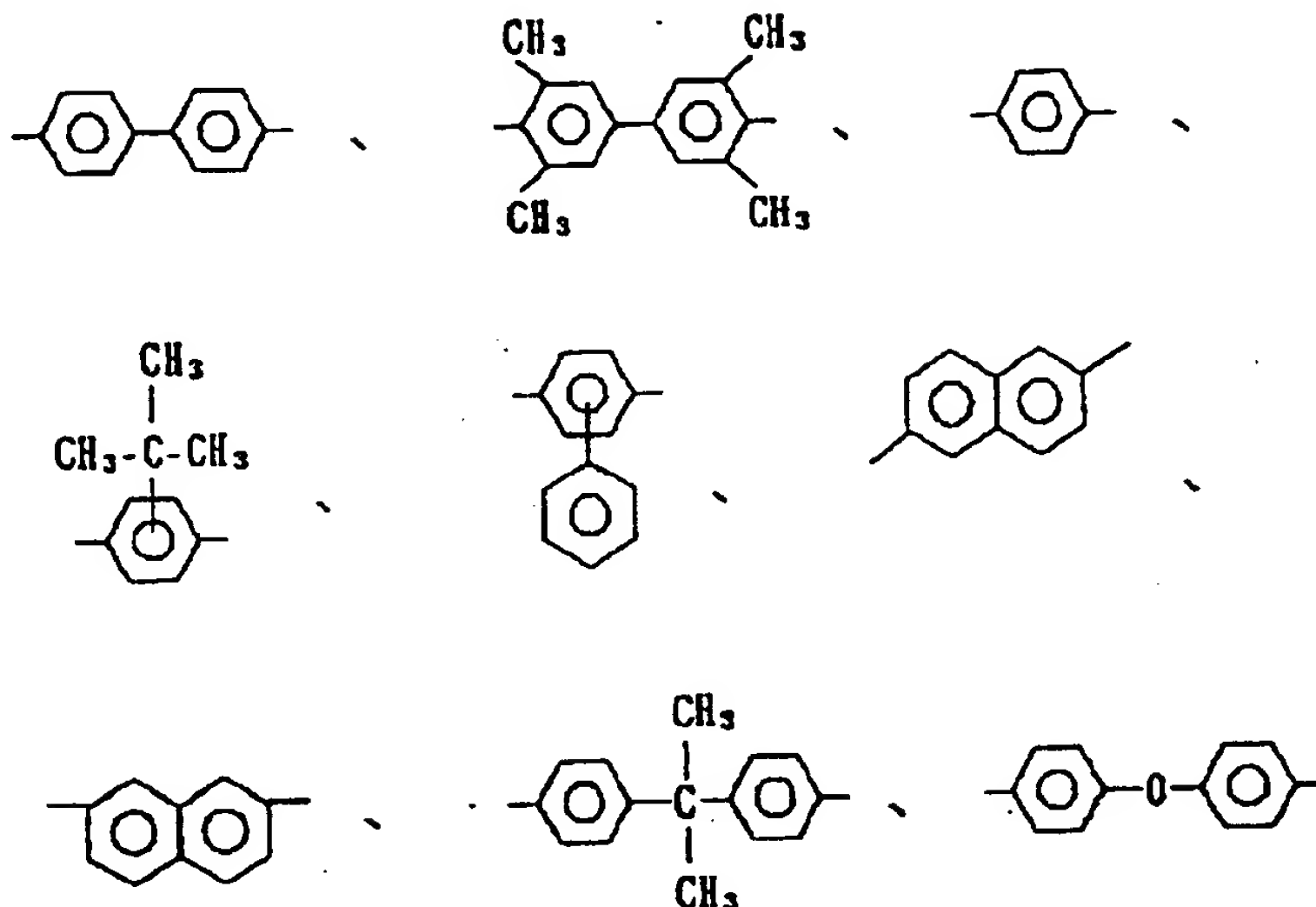
THIS PAGE BLANK (USPTO)

(ただし式中のR1 は

(However as for R1 in Formula

【化5】 |

[Chemical Formula 5]

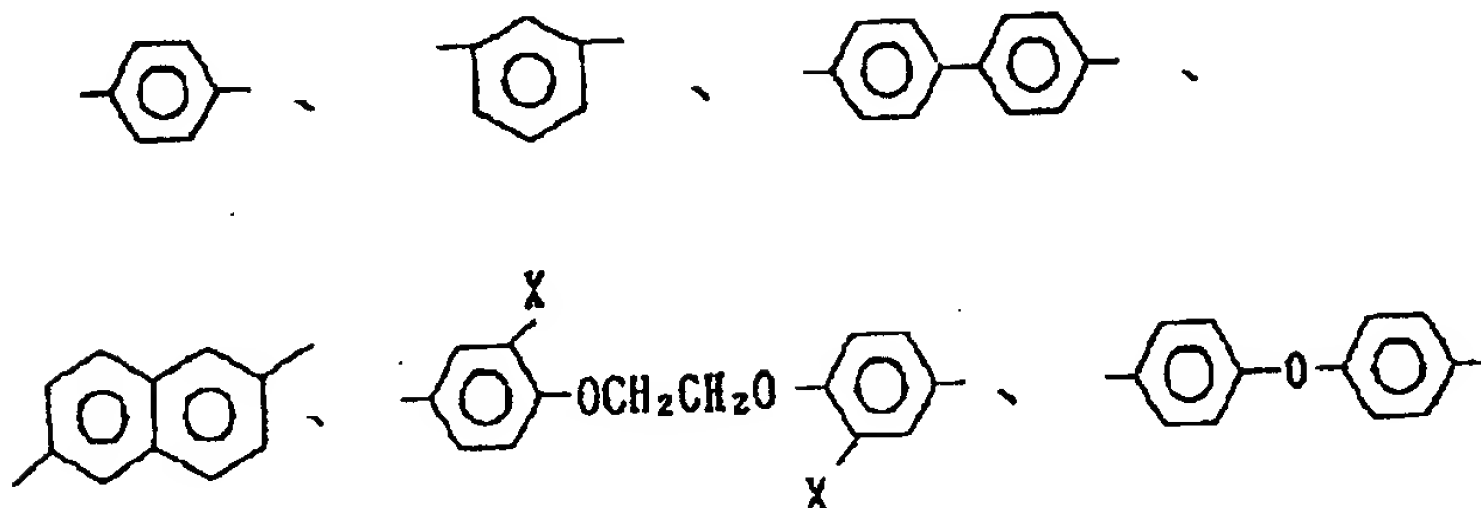


から選ばれた一種以上の基を示し、R2 は

Empty to show basis of one kind or more which is chosen, as for the R2

【化6】 |

[Chemical Formula 6]



から選ばれた一種以上の基を示す。また、式中Xは水素原子または塩素原子を示し、構造単位〔(II) + (III)〕と構造単位(IV)は実質的に等モルである。

Empty basis of one kind or more which is chosen is shown. In addition, X in Formula shows hydrogen atom or chlorine atom, structural unit [(II) + (III)] and the structural unit (IV) are equimole substantially.) .

【0009】本発明でいう液晶ポリエステルとは、異方性溶融相を形成するポリエステルであり、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなるポリエステルである。

[0009] Liquid crystal polyester as it is called in this invention is polyester which forms the anisotropic melt phase, it is a polyester which consists of structural unit which is chosen from the aromatic oxycarbonyl unit, aromatic dioxy unit, aromatic di carbonyl unit and ethylene dioxy unit etc.

【0010】上記構造単位(I)はp-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位であり、構造単位(II)は4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3',5,5'

[0010] As for above-mentioned structural unit (I) being a structural unit of polyester which is formed from p-hydroxybenzoic acid to be, As for structural unit (II) 4,4'-di hydroxy biphenyl,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ーテトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、*t*-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた芳香族ジヒドロキシ化合物から生成した構造単位を、構造単位(III)はエチレングリコールから生成した構造単位を、構造単位(IV)はテレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、1, 2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸および4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から選ばれた芳香族ジカルボン酸から生成した構造単位を各々示す。これらのうちR1が

【化7】



であり、R2が

【化8】



であるものが特に好ましい。

【0011】本発明に好ましく使用できる液晶ポリエステルは上記構造単位[(I)、(II)および(IV)]または[(I)、(II)、(III)および(IV)]からなる共重合体であり、上記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)の共重合量は任意である。しかし、流動性の点から次の共重合量であることが好ましい。

【0012】すなわち、上記構造単位(III)を含む場合は、耐熱性、難燃性および機械的特性の点から上記構造単位[(I)+(II)]は[(I)+(II)+(III)]の60~95モル%が好ましく、82~93モル%がより好ましい。また、構造単位(III)は[(I)+(II)+(III)]の40~5モル%が好ましく、18~7モル%がより好ましい。

【0013】また、構造単位(I)/(II)のモル比は耐熱性と流動性のバランスの点から好ましくは75/25~95/5であり、より好ましくは78/22~93/7である。また、構造単位(IV)は構造単位[(II)+(III)]と実質的に等モルである。

【0014】一方、上記構造単位(III)を含まない場合は流動性の点から上記構造単位(I)は[(I)+(II)]の4

3, 3', 5, 5'-tetramethyl-4, 4'-di hydroxy biphenyl, structural unit which is formed from aromatic dihydroxy compound which is chosen from hydroquinone, *t*-butyl hydroquinone, phenyl hydroquinone, 2,6-di hydroxy naphthalene, 2,7-di hydroxy naphthalene, the 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane and 4, 4'-di hydroxy diphenylether, structural unit (III) structural unit which is formed from the ethyleneglycol, structural unit which is formed from aromatic dicarboxylic acid which is chosen from the terephthalic acid, isophthalic acid, 4, 4'-di phenyl dicarboxylic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 1,2-bis(phenoxy) ethane-4, 4'-di carboxylic acid, 1,2-bis(2-chlorophenoxy) ethane-4, 4'-di carboxylic acid and the 4, 4'-di phenyl ether dicarboxylic acid each shows structural unit (IV). R1 among these

[Chemical Formula 7]

So to be, R2

[Chemical Formula 8]

So those which are especially are desirable.

[0011] Liquid crystal polyester which can be used for this invention desirably the above-mentioned structural unit [(I) (II) and (IV)] or is copolymer which consists of [(I), (II), (III) and (IV)] the above-mentioned structural unit (I), (II), (III) and amount of copolymerization of (IV) are option. But, it is desirable to be following amount of copolymerization from point of the flow property.

[0012] When namely, above-mentioned structural unit (III) is included, above-mentioned structural unit [(I) + (II)] 60 to 95 mole% of [(I) + (II) + (III)] is desirable from point of heat resistance, the flame resistance and mechanical property, 82 to 93 mole% is more desirable. In addition, structural unit (III) 40 to 5 mole% of [(I) + (II) + (III)] is desirable, 18 to 7 mole% is more desirable.

[0013] In addition, mole ratio of structural unit (I)/(II) is preferably 75/25 to 95/5 from point of balance of heat resistance and flow property, is more preferably 78/22 to 93/7. In addition, structural unit (IV) structural unit [(II) + (III)] is equimole substantially.

[0014] On one hand, when above-mentioned structural unit (III) is not included, as for the above-mentioned structural unit (I)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

0～90モル%であることが好ましく、60～88モル%であることが特に好ましく、構造単位(IV)は構造単位(II)と実質的に等モルである。

【0015】なお、本発明で好ましく使用できる上記液晶ポリエステルを重縮合する際には上記構造単位(I)～(IV)を構成する成分以外に3,3'-ジフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等の芳香族ジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、脂環式ジオールおよびm-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびp-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸などを本発明の目的を損なわない程度の少割合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

【0016】本発明において好ましく使用できる上記液晶ポリエステルの製造方法は、特に制限がなく、公知のポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。

【0017】例えば、上記構造単位(III)を含まない場合は(1)～(4)、構造単位(III)を含む場合は(5)の製造方法が好ましく挙げられる。

【0018】(1) p-アセトキシ安息香酸および4,4'-ジアセトキシビフェニル、パラジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物とテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸から脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【0019】(2) p-ヒドロキシ安息香酸および4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【0020】(3) p-ヒドロキシ安息香酸および4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステルから脱フェノール重縮合反応によって製造する方法。

【0021】(4) p-ヒドロキシ安息香酸およびテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に所望料のジフェニルカーボネートを反応させて、それぞれジフェニルエステルとしたの

it is desirable from point of fluid to be a 40 to 90 mole% of [(I) (II)], especially it is desirable to be a 60 to 88 mole%, the structural unit (IV) structural unit (II) is equimole substantially.

[0015] Furthermore, When condensation polymerization doing above-mentioned liquid crystal polyester which can be used desirably with this invention, other than component which forms the above-mentioned structural unit (I) to (IV) 3,3'-di phenyl dicarboxylic acid, Furthermore it copolymerizes 2,2'-di phenyl dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid, adipic acid, azelaic acid, the sebacic acid, dodecanedioic acid or other aliphatic dicarboxylic acid, hexahydroterephthalic acid or other alicyclic dicarboxylic acid, chloro hydroquinone methyl hydroquinone, 4,4'-di hydroxy diphenylsulfone, the 4,4'-di hydroxy diphenylsulfide, 4,4'-di hydroxy benzophenone or other aromatic diol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, 1,4-cyclohexanediol, the 1,4-cyclohexane dimethanol or other aliphatic, alicyclic diol and m-hydroxybenzoic acid, 2,6-hydroxynaphthoic acid or other aromatic hydroxycarboxylic acid and p-aminophenol and p-amino benzoic acid etc in range of little ratio of extent which does not impair the object of this invention.

[0016] Regarding to this invention, manufacturing method of a above-mentioned liquid crystal polyester which you can use desirably is not especially restriction, can produce according to polycondensation method of polyester of public knowledge.

[0017] When for example above-mentioned structural unit (III) is not included, when (1) to (4), structural unit (III) is included you can list manufacturing method of (5) desirably.

[0018] (1) Method which is produced from diacylated product and terephthalic acid or other aromatic dicarboxylic acid of p-acetoxy benzoic acid and 4,4'-di acetoxy biphenyl and para di acetoxy benzene or other aromatic dihydroxy compound with deacetylating polymerization reaction.

[0019] (2) Acetic anhydride reacting to p-hydroxybenzoic acid and 4,4'-di hydroxy biphenyl, hydroquinone or other aromatic dihydroxy compound and the terephthalic acid or other aromatic dicarboxylic acid, method which it produces acylation after doing phenolic hydroxy group, with deacetylating polymerization reaction.

[0020] (3) Method which is produced from biphenyl ester of p-hydroxybenzoic acid and 4,4'-di hydroxy biphenyl, the hydroquinone or other aromatic dihydroxy compound and terephthalic acid or other aromatic dicarboxylic acid with phenol-eliminating condensation polymerization.

[0021] (4) After reacting, designating diphenyl carbonate of desire charge as biphenyl ester respectively in p-hydroxybenzoic acid and terephthalic acid or other aromatic dicarboxylic acid,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ち、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物を加え、脱フェノール重縮合反応によって製造する方法。

【0022】(5) ポリエチレンテレフタレートなどのポリマ、オリゴマまたはビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス(β-ヒドロキシエチル)エステルが存在下で(1)または(2)の方法により製造する方法。

【0023】また、これらの重縮合反応時には必要において触媒を使用してもよい。重縮合反応に使用する触媒としては酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウムおよび酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物が代表的であり、とりわけ、脱フェノール重縮合の際に有効である。

【0024】本発明における液晶ポリエステル(A)はペンタフルオロフェノール中で対数粘度を測定することが可能なものもあり、その際には0.1 g/dlの濃度で60℃で測定した値で0.5 dl/g以上が好ましく、特に上記構造単位(III)を含む場合は1.0~3.0 dl/gが好ましく、上記構造単位(III)を含まない場合は2.0~10.0 dl/gが好ましい。

【0025】また、本発明における液晶ポリエステル(A)の溶融粘度は15~100 Pa·secが好ましく、特に20~80 Pa·secがより好ましい。

【0026】溶融粘度は15 Pa·sec未満では機械的特性が不十分となるばかりか摺動性も不良となる。また、100 Pa·secを越えると、成形時の流動性が不良になるばかりか、液晶ポリエステルにチタン酸カリウムウイスカおよびタルクを配合する時、チタン酸カリウム繊維の折損が生じ機械的特性の低下、および摺動性が不良となるのでいずれも好ましくない。

【0027】なお、この溶融粘度は融点(T_m)+10℃の条件で、ずり速度1,000(1/秒)、ノズルサイズは直径0.5 mmφ×長さ1.0 mmの条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

【0028】ここで、融点(T_m)とは示差熱量測定において、重合を完了したポリマを室温から20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度(T_{m1})の観測後、T_{m1}+20℃の温度で5分間保持した後、20℃/分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、再度20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度(T_{m2})を指す。

method which it produces including 4, 4'-di hydroxy biphenyl and hydroquinone or other aromatic dihydroxy compound, with phenol-eliminating condensation polymerization.

[0022] (5) Polyethylene terephthalate or other polymer, under existing of bis(-hydroxyethyl) ester of aromatic dicarboxylic acid such as oligomer or bis(-hydroxyethyl) terephthalate method which is produced with method of (1) or (2).

[0023] In addition, in necessity it is possible to use catalyst these condensation polymerization times. stannous acetate, tetrabutyl titanate, potassium acetate and sodium acetate, antimony trioxide and metal magnesium or other metal compound are representative as catalyst which is used for condensation polymerization, especially, are effective to the case of phenol removal condensation polymerization.

[0024] As for liquid crystal polyester (A) in this invention there are also some whose it is possible to measure intrinsic viscosity in pentafluorophenol, at that case 0.5 dl/g or greater is desirable at value which with density of 0.1 g/dl was measured with the 60 °C, when especially above-mentioned structural unit (III) is included, the 1.0 to 3.0 dl/g is desirable, when above-mentioned structural unit (III) is not included, the 2.0 to 10.0 dl/g is desirable.

[0025] In addition, melt viscosity of liquid crystal polyester (A) in this invention 15 to 100 Pa-sec is desirable, especially 20 to 80 Pa-sec is more desirable.

[0026] Melt viscosity under 15 Pa-sec mechanical property lubricity becomes defect not only becoming insufficient. In addition when it exceeds 100 Pa-sec, when fluidity when forming not only becoming defect, combining potassium titanate whisker and talc in the liquid crystal polyester, breakage loss of potassium titanate fiber to occur, because decrease, and the lubricity of mechanical property become defect, none is desirable.

[0027] Furthermore, as for this melt viscosity with condition of melting point (T_m) + 10 °C, as for the shear rate 1,000 (1/second) and nozzle size it is a value which was measured due to Mooney-type flow tester under condition of diameter 0.5 mm diameter X length 1.0 mm.

[0028] Here, polymer which completes polymerization melting point (T_m) in the differential calorimetry, after observing endothermic peak temperature (T_{m1}) which is observed to occasion where from room temperature it measured with rising temperature condition of 20 °C per minute, with the temperature of T_{m1} + 20 °C 5 min after keeping, with cooling condition of the 20 °C per minute after cooling once, it points to endothermic peak temperature (T_{m2}) which is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0029】また、本発明における液晶ポリエステル（A）の液晶開始温度は330℃以下であることが必須であり、流動性と耐熱性の点から240～330℃であることが好ましい。液晶開始温度が330℃を越えると熔融混練時や成形時の温度を高くする必要が生じ機械的特性の低下、異方性の増大、および摺動性が不良となるのでいずれも好ましくない。

【0030】ここで、液晶開始温度は偏光顕微鏡の試料台にのせて、昇温加熱し、ずり応力下で乳白光を発する温度である。

【0031】本発明に使用するチタン酸カリウムウイスカは例えば K_2O と TiO_2 を出発原料として焼成法、溶融法、水熱法およびフラックス法などにより製造されるウイスカであって、例えば、 K_2TiO_3 、 $K_2Ti_2O_5$ 、 $K_2Ti_4O_9$ 、 $K_2Ti_6O_{13}$ 、 $K_2Ti_8O_{17}$ 、 $K_2Ti_{10}O_{21}$ の化学式で示されるチタン酸カリウムウイスカなどが挙げられる。特に、 $K_2Ti_6O_{13}$ なる化学式で示される6-チタン酸カリウムウイスカは補強効果が優れ最も好適である。

【0032】これらチタン酸カリウムウイスカのpHは6～8の範囲であることが必要でありpHが6未満では機械的強度が低下するのみならず摺動性が不良となり、また、pHが8越えると液晶ポリエステルとチタン酸カリウムウイスカの配合時および成形加工時に液晶ポリエステルの加水分解が促進され、機械的特性、特に耐衝撃性が低下するのでいずれも好ましくない。

【0033】ここで、pHとはチタン酸カリウムウイスカ1gをイオン交換水100mlに加えて、10分間攪拌して懸濁液を作成し、該懸濁液を20℃で測定した値である。

【0034】また、pH6～8のチタン酸カリウムウイスカの繊維径は0.02～2μm、好ましくは0.05～1μmの範囲のものが望ましく使用できる。繊維長は2～400μm、好ましくは5～100μmの範囲のものが望ましく使用できる。

【0035】本発明に使用するタルクは平均粒子径が2.0～6.0μmであることが必須であり、特に、2.5～4.0μmが好適である。平均粒子径が2.0μm未満ではチタン酸カリウムウイスカを併用しても強度、弾性率の改良効果、異方性抑制効果および寸法精度が十分とはいえず好ましく

observed to the occasion where it measured for second time with rising temperature condition of the 20 °C per minute to room temperature.

[0029] In addition, it is desirable as for liquid crystal onset temperature of liquid crystal polyester (A) in the this invention to be necessary, to be 240 to 330 °C from point of fluidity and the heat resistance to be a 330 °C or below. When liquid crystal onset temperature exceeds 330 °C, at time of melt mixing and then necessity to make temperature when forming high to occur, because decrease of mechanical property, increase, and lubricity of anisotropy become the defect, none is desirable.

[0030] It is a temperature which here, placing in sample stage of polarizing microscope, temperature rise heats liquid crystal onset temperature, gives out milky white light under shear stress.

[0031] As for potassium titanate whisker which is used for this invention with for example K_2O and the TiO_2 as starting material being a whisker which is produced by sintering method the melt method, heated water method and flux method etc, you can list for example K_2TiO_3 , the $K_2Ti_2O_5$, $K_2Ti_4O_9$, $K_2Ti_6O_{13}$, $K_2Ti_8O_{17}$ and potassium titanate whisker etc which is shown with Chemical Formula of $K_2Ti_6O_{13}$. Especially, as for 6 - potassium titanate whisker which is shown with Chemical Formula which becomes $K_2Ti_6O_{13}$ reinforcing effect is superior and it is most ideal.

[0032] As for pH of these potassium titanate whisker it is necessary to be a range of the 6 to 8 and, pH under 6 furthermore lubricity where the mechanical strength decreases with defect to become, In addition, when pH exceeds 8, when combining the liquid crystal polyester and potassium titanate whisker and hydrolysis of liquid crystal polyester to be promoted at the time of molding and fabrication, because mechanical property and especially impact resistance decrease, none is desirable.

[0033] Here, 10 min agitating pH potassium titanate whisker 1 g in addition to the deionized water 100 ml, it is a value which drew up suspension, measured said suspension with the 20 °C.

[0034] In addition, fiber diameter of potassium titanate whisker of pH 6 to 8 can use those of range of 0.02 to 2 μm and preferably 0.05 to 1 μm desirably. fiber length can use those of range of 2 to 400 μm and preferably 5 to 100 μm desirably.

[0035] As for talc which is used for this invention it is necessary, for the average particle diameter to be 2.0 to 6.0 μm, especially, 2.5 to 4.0 μm is ideal. average particle diameter under 2.0 μm jointly using potassium titanate whisker, improvement effect of the strength and modulus, fully you

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ない。また、平均粒子径が6.0 μm を越えると耐衝撃性の低下、摺動性不良、流動性不良、外観不良が生じ好ましくない。

【0036】ここでいう、タルクの平均粒子径は沈降法で測定した累積重量が50%時の粒子径で示される値である。

【0037】pH 6~8のチタン酸カリウムウイスカおよび平均粒子径が2.0~6.0 μm のタルクの配合量はその合計量で液晶ポリエステル100重量部に対して5~300重量部、8~200重量部、特に10~150重量部が好適である。配合量が5重量部未満では本発明の効果が顕著でなく、300重量部を越えると、成形品の外観が損なわれるばかりか、成形時の流動性が不良となり、また機械的特性が低下し好ましくない。

【0038】pH 6~8のチタン酸カリウムウイスカとタルクの重量比率は30/70~95/5、好ましくは40/60~80/20、特に、好ましくは45/55~70/30の範囲が好適である。上記比率が30/70未満では異方性改良効果が乏しいばかりか、耐衝撃性、剛性が低下し好ましくない。また、比率が95/5を越えると異方性が大きくなり、寸法精度が不良になるばかりか耐衝撃性も低下し好ましくない。

【0039】本発明においては、pH 6~8のチタン酸カリウムウイスカおよび平均粒子径が2.0~6.0 μm のタルクを特定比率で併用配合することが必須であり、両者を併用配合することにより、はじめて、相乗的に機械的特性を低下させることなく、優れた寸法精度、摺動性が得られる。

【0040】本発明に使用するpH 6~8のチタン酸カリウムウイスカおよび平均粒子径が2.0~6.0 μm のタルクはその表面をカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤およびジルコアルミネート系カップリング剤）などで処理して用いることもでき、カップリング剤で処理することにより、本発明の効果がより効率良く達成できる。カップリング剤の具体例としては γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビニルアセトキシシランなどのシランカップリング剤、また、イソプロピルトリスイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパ

cannot call anisotropy suppression effect or dimensional accuracy and are not desirable. In addition, when average particle diameter exceeds 6.0 μm , decrease, lubricity deficiency, the fluidity deficiency and poor external appearance of impact resistance occur and are not desirable.

[0036] You say here, average particle diameter of talc is value of which integrated weight which was measured with sedimentation method is shown with particle diameter at time of 50 %.

[0037] Potassium titanate whisker and average particle diameter of pH 6 to 8 as for compounded amount of talc of the 2.0 to 6.0 μm 5 to 300 parts by weight, 8 to 200 parts by weight and especially 10 to 150 parts by weight are ideal with the total amount vis-a-vis liquid crystal polyester 100 parts by weight. When compounded amount under 5 parts by weight effect of this invention not to be remarkable, exceeds 300 parts by weight external appearance of molded article not only being impaired, fluidity when forming becomes deficiency, in addition the mechanical property decreases and is not desirable.

[0038] Potassium titanate whisker of pH 6 to 8 and weight ratio of talc 30/70 to 95/5 and the preferably 40/60 to 80/20, especially, range of preferably 45/55 to 70/30 are ideal. Above mentioned ratio decreases and under 30/70 anisotropy improvement effect not only scanty, impact resistance and stiffness is not desirable. In addition, when ratio exceeds 95/5, anisotropy becomes large, dimensional accuracy also impact resistance decreases not only becoming deficiency and is not desirable.

[0039] Regarding to this invention, potassium titanate whisker and average particle diameter of pH 6 to 8 talc of 2.0 to 6.0 μm jointly using combining with certain proportion are necessary, for the first time, dimensional accuracy and lubricity which are superior without decreasing, are acquired mechanical property in synergistic by jointly using combines both.

[0040] Treating surface with potassium titanate whisker of pH 6 to 8 which is used for this invention and average particle diameter can also use, as for talc of 2.0 to 6.0 μm the coupling agent (for example silane coupling agent, titanate coupling agent, aluminum coupling agent and zirconium coupling agent) etc by treating with coupling agent, effect of this invention more efficiently can achieve. As embodiment of coupling agent - (2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, - glycidoxy propyl trimethoxysilane, - mercapto propyl trimethoxysilane, hydroxypropyl trimethoxysilane, the - ureido propyl triethoxysilane and vinyl acetoxysilane or other silane coupling agent, in addition, isopropyl tris isostearoyl titanate and ~~an~~ pyrotris (dioctyl pyrophosphate) titanate, isopropyl tri (N-aminoethyl -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

イロホスフェート) チタネート、イソプロピルトリ (N-アミノエチル-アミノエチル) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) エチレンチタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタネートなどのチタネート系カップリング剤、また、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどのアルミネート系カップリング剤などが好適に使用できる。

【0041】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物の溶融粘度は15~80 Pa・secであることが重要であり、好ましくは20~60 Pa・sec、特に好ましくは25~50 Pa・secが望ましい。溶融粘度が該範囲にある液晶ポリエステル樹脂組成物は流動性が優れ外観が良好な薄肉成形品が得られるのみならず、特に、薄肉成形品では高弾性率を有する成形品が得られるという特異的な性質を示す。溶融粘度が80 Pa・secを越えると薄肉成形品の成形加工性が不良となり満足な成形品が得られないばかりか寸法精度も不十分であり、また、撹動性の改良効果がなく好ましくない。15 Pa・sec未満では機械的特性が低下し好ましくない。

【0042】なお、この溶融粘度は融点 (T_m) + 10 °C の条件で、ずり速度 1,000 (1/秒)、ノズルサイズは直径 1.0 mm ϕ × 長さ 10 mm の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。ここにおける、 T_m および液晶開始温度は先に記載した液晶ポリエステル (A) と同様である。

【0043】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物の製造方法は溶融混練により製造することが好ましく、例えば、バンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、200~350 °C の温度で溶融混練して組成物とすることが推奨される。単軸および二軸押出機を用いる方法が特に好ましい。

【0044】また、本発明の液晶ポリマ樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤および熱安定剤 (たとえばヒンダードフェノール、ヒドロキノン、ホスファイト類およびこれらの置換体など)、紫外線吸収剤 (たとえばレゾルシノール、サリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなど)、滑剤および離型剤 (モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリンアルコール、ステアラミドおよびポリエチレンワックスなど)、染料 (たとえばニグロシンなど) および顔料 (たとえば硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラックなど) を含む着色剤、可塑剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤などの通常の添加剤や他の熱可塑性樹脂を添加して、所定の特性を付与することができる。

aminoethyl) titanate, tetraoctyl bis (di tridecyl phosphate) ethylene titanate and isopropyl tri (dioctyl phosphate) titanate or other titanate coupling agent, in addition, you can use for ideal aceto alkoxy aluminum diisopropylate or other aluminate coupling agent etc.

[0041] As for melt viscosity of liquid crystal polyester resin composition of this invention it is important, to be a 15 to 80 Pa-sec, preferably 20 to 60 Pa-sec and particularly preferably 25 to 50 Pa-sec are desirable. As for liquid crystal polyester resin composition which to said range has melt viscosity fluidity issuperior and specific property that is shown thin molded article where external appearance issatisfactory is acquired is acquired furthermore, especially, with the thin molded article molded article which possesses high modulus. When melt viscosity exceeds 80 Pa-sec, molding property of thin molded article becomes the defect and satisfactory molded article also dimensional accuracy is insufficient it is not acquired notonly, in addition, there is not a improvement effect of lubricity and is notdesirable. Under 15 Pa-sec mechanical property decreases and is not desirable.

[0042] Furthermore, as for this melt viscosity with condition of melting point (T_m) + 10 °C, as for the shear rate 1,000 (1/second) and nozzle size it is a value which was measured due to Mooney-type flow tester under condition of diameter 1.0 mm diameter X length 10 mm. In here, T_m and liquid crystal onset temperature are similar to liquid crystal polyester (A) which is stated first.

[0043] Melt mixing doing with temperature of 200 to 350 °C making use of for example Banbury mixer, the rubber rolling mill, kneader and single screw or twin screw extruder etc, makes composition what manufacturing method of liquid crystal polyester resin composition of this invention, it is desirable, to produce with melt mixing is recommended. method which uses single screw and twin screw extruder especially is desirable.

[0044] In addition, in range which does not impair objective of the this invention, antioxidant and heat stabilizer (for example hindered phenol, hydroquinone, phosphite and such as these substituted compound), ultraviolet absorber (Such as for example resorcinol, salicylate, benzotriazole and benzophenone), lubricant and the mold release (montan acid and its salt and ester, half ester, such as stearyl alcohol, stearamide and polyethylene wax), dye (Such as for example nigrosine) and adding colorant, plasticizer, flame retardant, the flame retardant auxiliary agent, antistatic agent or other conventional additive and other thermoplastic resin which include pigment (Such as for example cadmium sulfide, phthalocyanine and carbon black), it can grant specified characteristic to liquid crystal polymer resin composition of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳述する。

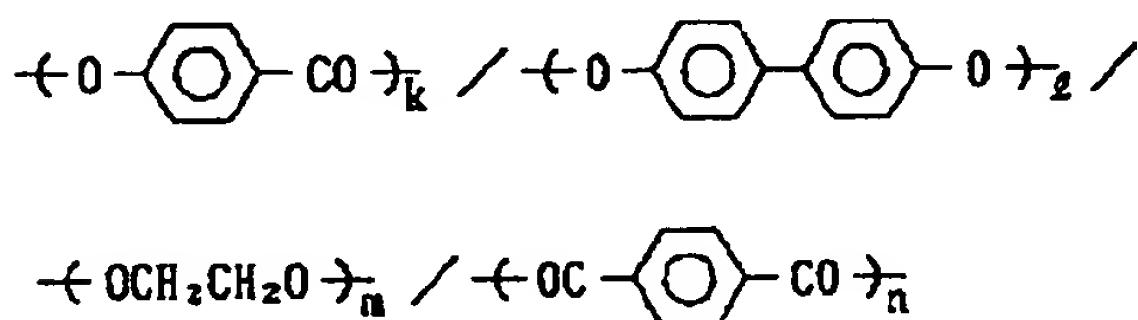
【0046】参考例1

p-ヒドロキシ安息香酸99.4重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル12.6重量部、テレフタル酸11.2重量部および固有粘度が約0.6 dl/gのポリエチレンテレフタレート21.6重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、次の条件で脱酢酸重縮合を行った。

【0047】まず、窒素ガス雰囲気下に100～250℃で5時間、250～300℃で2.25時間反応させた後、315℃、1時間で0.5 mmHgに減圧し、さらに0.50～3.00時間反応を行い重縮合を完結させ、熔融粘度12～150 Pa・secの下記の理論構造式を有する液晶ポリエステル(a)を得た。

【0048】

【化9】



$$k/l/m/n = 80/7.5/12.5/20$$

これらの液晶ポリエステルの液晶開始温度は293℃、融点(T_m)は314℃であった。

【0049】参考例2

p-ヒドロキシ安息香酸99.4重量部、4,4'-ジヒドロキシビフェニル22.2重量部、2,6-ジアセトキシナフタレン14.7重量部、無水酢酸107.8重量部およびテレフタル酸29.9重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、窒素ガス雰囲気下に100～250℃で5時間、250～330℃で2.5時間反応させた後、330℃、1.5時間で1.0 mmHgに減圧し、さらに0.50～3.00時間反応を行い重縮合を完結させ、熔融粘度40 Pa・secの下記理論構造式を有する液晶ポリエステル(b)を得た。

this invention.

[0045]

[Working Example(s)] This invention furthermore is detailed below, with Working Example.

[0046] Reference Example 1

P-hydroxybenzoic acid 99.4 parts by weight, 4,4'-di hydroxy biphenyl 12.6 parts by weight, terephthalic acid 11.2 parts by weight and inherent viscosity inserted polyethylene terephthalate 21.6 parts by weight of approximately 0.6 dl/g in reactor which has stirrer blade and distillation tube, did acetic acid removal condensation polymerization with following condition.

[0047] First, under nitrogen gas atmosphere with 100 to 250 °C with 5 hours and 250 to 300 °C after 2.25 hours reacting, with 315 °C and 1 hour vacuum it did in the 0.5 mmHg, furthermore reacted 0.50 to 3.00 hour and condensation polymerization completed, it acquired liquid crystal polyester (a) which possesses below-mentioned theoretical structural formula of the melt viscosity 12 to 150 Pa-sec.

[0048]

[Chemical Formula 9]

$$K/L/m/n = 80/7.5/12.5/20$$

As for liquid crystal onset temperature of these liquid crystal polyester as for 293 °C and melting point (T_m) it was a 314 °C.

[0049] Reference Example 2

You inserted p-hydroxybenzoic acid 99.4 parts by weight, 4,4'-di hydroxy biphenyl 22.2 parts by weight, 2,6-di acetoxy naphthalene 14.7 parts by weight, acetic anhydride 107.8 parts by weight and terephthalic acid 29.9 parts by weight in reactor which has stirrer blade and distillation tube, under nitrogen gas atmosphere with the 100 to 250 °C with 5 hours and 250 to 330 °C after 2.5 hours reacting, with the 330 °C and 1.5 hours vacuum did in 1.0 mmHg, furthermore reacted 0.50 to 3.00 hour and condensation polymerization completed, you

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【表 1】

[Table 1]

表 1

| | 液晶ポリエステル | | | チタン酸カリウム | | | タルク | | 組成物の 熔融粘度 Pa・sec | Izod 衝撃強度 kgfcm/cm | 異方性 MD方向の TD方向の 成形収縮率 の差 % | 寸法精度 *1 真円度 μm | 撓動性 | | 成形品の外観 |
|-------------|----------|----------------|------------|----------|-----|------------|-----------------|------------|------------------------|--------------------------|---|----------------------|-----|-----|---------|
| | 種類 | 熔融粘度 Pa・sec | 配合量 重量部 | 種類 | pH | 添加量 重量部 | 平均 粒子径 μm | 添加量 重量部 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 実 施 例 | 1 (a) | 50 | 100 | B | 6.9 | 45 | 3.0 | 5 | 40 | 10.0 | 0.58 | 56 | 7 | 26 | ○ |
| | 2 (a) | 50 | 100 | B | 6.9 | 30 | 3.0 | 20 | 42 | 10.3 | 0.56 | 55 | 7 | 25 | ○ |
| | 3 (a) | 50 | 100 | B | 6.9 | 20 | 3.0 | 30 | 43 | 10.5 | 0.55 | 54 | 7 | 20 | ○ |
| | 4 (a) | 50 | 100 | B | 6.9 | 21 | 3.0 | 9 | 37 | 11.3 | 0.60 | 57 | 5 | 18 | ○ |
| | 5 (a) | 50 | 100 | B | 6.9 | 45 | 3.0 | 25 | 50 | 9.3 | 0.51 | 50 | 3 | 26 | ○ |
| | 6 (b) | 40 | 100 | B | 6.9 | 30 | 3.0 | 20 | 32 | 10.5 | 0.55 | 53 | 7 | 26 | ○ |
| 比 較 例 | 1 (a) | 50 | 100 | B | 6.9 | 50 | — | — | 38 | 5.5 | 0.82 | 90 | 8 | 40 | ○ |
| | 2 (a) | 50 | 100 | B | 6.9 | — | 3.0 | 50 | 35 | 8.0 | 0.90 | 92 | 7 | 41 | ○ |
| | 3 (a) | 50 | 100 | B | 6.9 | 30 | 7.0 | 20 | 45 | 5.0 | 0.50 | 82 | 15 | 70 | × 表面粗れ |
| | 4 (a) | 50 | 100 | B | 6.9 | 30 | 1.5 | 20 | 39 | 6.3 | 0.95 | 72 | 8 | 70 | × 表面粗れ |
| | 5 (a) | 150 | 100 | B | 6.9 | 30 | 3.0 | 20 | 98 | 10.5 | 1.40 | 96 | 55 | 130 | × 表面粗れ |
| | 6 (a) | 12 | 100 | B | 6.9 | 30 | 3.0 | 20 | 11 | 4.1 | 1.28 | 70 | 93 | 125 | × フクレ発生 |
| | 7 (a) | 180 | 100 | B | 6.9 | 30 | 3.0 | 20 | 155 | 9.8 | 1.37 | 98 | 120 | 330 | × フクレ発生 |
| | 8 (a) | 50 | 100 | A | 9.2 | 30 | 3.0 | 20 | 24 | 4.0 | 1.50 | 80 | 84 | 148 | × フクレ発生 |

*1 真円度：歯車の中心から歯先までの長さの最大値－同最小値

本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物から得られる成形品は Molded article which is acquired from liquid crystal polyester r

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

variousapplication.

THIS PAGE BLANK (USPTO)